

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-115515**(43)Date of publication of application : **02.05.1997**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58**H01M 4/02****H01M 10/40**(21)Application number : **07-291740**(71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO LTD**(22)Date of filing : **13.10.1995**(72)Inventor : **YANAI ATSUSHI
UEHARA MAYUMI
YAMAZAKI MIKIYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI**(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superior storage characteristic because of less self discharge caused by a reaction of a manganese oxide with a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This battery uses powdered complex particles of a boron compd. and a manganese oxide having a P value of 90 or more and an Mn:B atomic ratio of 100:(0.1-20) as a positive active material. $P(\%) = (A1/A2) \times 100$, where A1 is the total area of a superimposed part of a boron distributed part and a manganese distributed part, in a secondary ion mass spectrometry chart, and A2 is the total area of a manganese distributed part in the secondary ion mass spectrometry chart.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115515

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-291740	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月13日	(72) 発明者	柳井 敦志 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【解決手段】下式で定義されるPの値が90以上であり、且つMn : Bの原子比が100 : 0.1 ~ 20であるホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末を正極活物質とするリチウム二次電池。

$$P(\%) = (A_1 / A_2) \times 100$$

〔式中、A₁ は二次イオン質量分析チャートに於けるホウ素元素が分布する部分とマンガン元素が分布する部分とが重なった部分の総面積、A₂ は二次イオン質量分析チャートに於けるマンガン元素が分布する部分の総面積である。〕

【効果】マンガン酸化物と非水電解液との反応による自己放電が起こりにくいため、本発明電池は保存特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、下式で定義されるPの値が90以上であり、且つMn：Bの原子比が100：0.1～20であるホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末を活性物質とすることを特徴とするリチウム二次電池。

$$P(\%) = (A_1 / A_2) \times 100$$

〔式中、 A_1 は二次イオン質量分析チャートに於けるホウ素元素が分布する部分とマンガン元素が分布する部分とが重なった部分の総面積、 A_2 は二次イオン質量分析チャートに於けるマンガン元素が分布する部分の総面積である。〕

【請求項2】前記複合体粒子粉末が、マンガン換算で100モル部のマンガン酸化物を、ホウ素換算で0.1～20モル部のホウ素化合物の水溶液に浸漬した後、加熱処理し、粉碎して得たものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記マンガン酸化物が、二酸化マンガンと水酸化リチウムとのMn：Liのモル比1：9～7：3の混合物を300～430℃の温度で加熱処理して得たリチウム・マンガン複合酸化物である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記ホウ素化合物が、 B_2O_3 、 $HB O_2$ 、 H_3BO_3 、 $LiBO_2$ 、 Li_3BO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 、 CaB_4O_7 、 CoB_4O_7 、又は BaB_4O_7 である請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記溶質が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム又はヘキサフルオロアンチモン酸リチウムである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項6】前記溶媒が、エチレンカーボネート3～97重量%と1,2-ジメトキシエタン3～97重量%とからなる混合溶媒、エチレンカーボネート3～94重量%とプロピレンカーボネート3～94重量%と1,2-ジメトキシエタン3～94重量%とからなる混合溶媒、又は、エチレンカーボネート3～94重量%とブチレンカーボネート3～94重量%と1,2-ジメトキシエタン3～94重量%とからなる混合溶媒である請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは保存特性を改善することを目的とした、正極活性物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、高エネルギー密度電池として注目されている。リチウム二次電池の正極活性物質としては主

に金属酸化物が用いられている。なかでも、マンガン酸化物は、安価であることから、汎用されている正極活性物質の一つである。

【0003】ところで、マンガン酸化物粒子の表面には、電解液と反応し易い活性点が多数存在する。このため、マンガン酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池では、正極電位3V(vs Li/Li⁺)以上の状態で保存すると、マンガン酸化物と電解液とが反応して自己放電が起こり、保存後の放電容量が著しく減少する。

【0004】かかる保存特性の悪さを改善するために、特開平2-253560号公報では、マンガン酸化物とホウ素化合物との固体混合物を加熱処理して得たホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末(複合体粒子からなる粉末)を正極活性物質として用いることが、また特開平3-297058号公報では、ホウ酸(粉末)と二酸化マンガン(粉末)とを混合し、水を添加した後、焼成して得た複合体粒子粉末を正極活性物質として用いることが、それぞれ提案されている。

【0005】上記の各複合体粒子粉末を用いたリチウム二次電池は、正極活性物質粒子の表面活性がマンガン酸化物とホウ素との複合化により低減されているので、表面活性の高いマンガン酸化物粒子をそのまま正極活性物質として用いた電池に比べて、保存特性に優れる。

【0006】しかしながら、上記の複合体粒子粉末を用いても、正極活性物質粒子の表面活性の低減が未だ充分でないために、充分な保存特性は得られていない。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、保存特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、下式で定義されるPの値が90以上であり、且つMn：Bの原子比が100：0.1～20であるホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末を正極活性物質とする。

$$P(\%) = (A_1 / A_2) \times 100$$

〔式中、 A_1 は二次イオン質量分析チャートに於けるホウ素元素が分布する部分とマンガン元素が分布する部分とが重なった部分の総面積、 A_2 は二次イオン質量分析チャートに於けるマンガン元素が分布する部分の総面積である。〕

【0009】本発明においては、Pの値が90以上であり、且つMn：Bの原子比が100：0.1～20である複合体粒子粉末が用いられる。複合体粒子粉末のPの値又はMn：Bの原子比が上述の範囲から外れると、充分な保存特性が得られない。

【0010】本発明に於ける複合体粒子粉末は、マンガン酸化物粒子の表面にホウ素化合物からなる被膜が形成

されたものである。被膜により正極活物質粒子の表面活性が低減されているので、正極電位3V (vs Li/Li⁺) 以上の状態で保存した場合でも、マンガン酸化物と非水電解液との反応が起こりにくい。

【0011】

【発明の実施の形態】Pの値が90以上であり、且つMn:Bの原子比が100:0.1~20である複合体粒子粉末は、例えば、マンガン換算で100モル部のマンガン酸化物を、ホウ素換算で0.1~20モル部のホウ素化合物の水溶液に浸漬した後、加熱処理し、粉碎する湿式法により得られる。この方法によれば、マンガン酸化物とホウ素化合物との反応が均一に起こるので、正極活物質粒子の表面活性を極めて有効に低減させることができる。マンガン酸化物に対するホウ素化合物の使用量が上記範囲に規制されるのは、上記範囲を外れると、たとえPの値が90以上の場合であっても、優れた保存特性が得られないからである。上記の加熱処理は、通常、100~400°Cの温度で1~40時間行えばよい。マンガン酸化物としては二酸化マンガ、リチウムとマンガンの複合酸化物(リチウム・マンガ複合酸化物)が例示されるが、なかでも二酸化マンガと水酸化リチウムとのMn:Liのモル比1:9~7:3の混合物を300~430°Cの温度で30分~40時間加熱処理して得たリチウム・マンガ複合酸化物が特に好ましい。また、ホウ素化合物としては、三酸化二ホウ素(B₂O₃)、メタホウ酸(HBO₂)、オルトホウ酸(H₂BO₃)、メタホウ酸リチウム(LiBO₂)、オルトホウ酸リチウム(Li₂BO₃)、四ホウ酸リチウム(Li₂B₄O₇)、四ホウ酸カルシウム(CaB₄O₇)、四ホウ酸コバルト(CoB₄O₇)、四ホウ酸バリウム(BaB₄O₇)が例示されるが、なかでもメタホウ酸、オルトホウ酸、オルトホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウムが特に好ましい。

【0012】リチウムを活物質とする負極としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-タリウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ビスマス合金等のリチウム合金；Fe₂O₃、Nb₂O₃、WO₃等の金属酸化物が例示される。

【0013】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン及びこれらの2種以上の混合溶媒が、また非水電解液の溶質としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)、ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム(LiSbF₆)が、それぞれ例示される。優れた保存特性を得る上で、非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネート3~97重量%と1,2-ジメトキシエタン3~97重量%とからなる2成分系混合溶媒、エチレンカーボネート3~94重量%とプロピレンカーボネート3~94重量%と1,2-ジメトキシエタン3~94重量%とからなる3成分系混合溶媒、エチレンカーボネート3~94重量%とブチレンカーボネート3~94重量%と1,2-ジメトキシエタン3~94重量%とからなる3成分系混合溶媒が好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】(実施例1)

【正極の作製】二酸化マンガ(MnO₂)100モル部を、メタホウ酸リチウム5モル部の水溶液に30分間浸漬した後、375°Cで30時間加熱処理し、粉碎して、ホウ素化合物と二酸化マンガとの複合体粒子粉末(平均粒径:100μm;以下の正極活物質粉末もこれと同じ平均粒径に調節した)を作製した。作製した複合体粒子粉末のPの値は92であった。次いで、この複合体粒子粉末と、導電剤としての炭素粉末(アセチレンブラック)と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末(ポリテトラフルオロエチレン)とを、重量比8:1:1で混合し、円盤状に加圧成形した後、250°Cで加熱処理して、正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕リチウム-アルミニウム合金板を円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0017】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0018】〔電池の組立〕以上の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平形のリチウム二次電池(本発明電池)Aを組み立てた(電池寸法:外径24.0mm、厚さ3.0mm)。

【0019】(実施例2)二酸化マンガと水酸化リチウムとをMn:Liの原子比7:3で混合し、375°Cで25時間加熱処理してリチウム・マンガ複合酸化物(Mn:Liの原子比7:3)を作製した。マンガン換算で100モル部の上記リチウム・マンガ複合酸化物を、5モル部のメタホウ酸リチウム水溶液に30分間浸漬した後、375°Cで30時間加熱処理し、粉碎して、複合体粒子粉末を作製した。作製した複合体粒子粉末のPの値は91であった。次いで、正極の作製におい

てこの複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池Bを組み立てた。

【0020】(比較例1) 正極の作製において複合体粒子粉末に代えて二酸化マンガンを正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池X1を組み立てた。

【0021】(比較例2) 二酸化マンガンを100モル部とメタホウ酸リチウム5モル部との固体混合物を375°Cで30時間加熱処理した後、粉碎して、複合体粒子粉末を作製した。作製した複合体粒子粉末のPの値は78であった。次いで、正極の作製においてこの複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池X2を組み立てた。

【0022】(比較例3) 正極の作製において複合体粒子粉末に代えてリチウム・マンガン複合酸化物(Mn:Liの原子比7:3)粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Y1を組み立てた。

【0023】(比較例4) マンガン換算で100モル部のリチウム・マンガン複合酸化物(Mn:Liの原子比7:3)と5モル部のメタホウ酸リチウムとの固体混合物を375°Cで30時間加熱処理した後、粉碎して、複合体粒子粉末を作製した。作製した複合体粒子粉末のPの値は76であった。次いで、正極の作製においてこ*

*の複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Y2を組み立てた。

【0024】(比較例5) 二酸化マンガンを100モル部とメタホウ酸リチウム5モル部とを混合し、水を添加した後、375°Cで30時間加熱処理して、複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池X3を組み立てた。

【0025】(比較例6) マンガン換算で100モル部のリチウム・マンガン複合酸化物(Mn:Liの原子比7:3)とメタホウ酸リチウム5モル部とを混合し、水を添加した後、375°Cで30時間加熱処理して、複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Y3を組み立てた。

【0026】〔各電池の保存特性〕80°Cで2ヵ月間保存した場合の下式で表される各電池の自己放電率を調べた。式中、C1は保存前の放電容量であり、C2は保存後の放電容量である。保存前後の各放電容量は、放電抵抗2kΩ、放電終止電圧2V、放電温度25°Cで測定したものである。結果を表1に示す。

【0027】

$$\text{自己放電率}(\%) = (1 - C2/C1) \times 100$$

【0028】

〔表1〕

	正極活物質	P (%)	自己放電率(%)
本発明電池A	複合体粒子粉末	92	5
本発明電池B	複合体粒子粉末	91	2
比較電池X1	二酸化マンガ	—	22
比較電池Y1	Li・Mn複合酸化物	—	21
比較電池X2	二酸化マンガ	78	15
比較電池Y2	複合体粒子粉末	76	13
比較電池X3	二酸化マンガ	82	13
比較電池Y3	複合体粒子粉末	81	12

【0029】表1に示すように、本発明電池A、Bの自己放電率はそれぞれ5%及び2%であり、比較電池X1、X2、X3、Y1、Y2、Y3の自己放電率はそれぞれ22%、15%、13%、21%、13%及び12%である。この結果から、マンガン酸化物をホウ素化合物の水溶液に浸漬し、加熱処理した後、粉碎して得た複合体粒子粉末を正極活物質として用いた本発明電池A、Bは、マンガン酸化物粉末をそのまま正極活物質として用いた比較電池X1、Y1はもとより、マンガン酸化物とホウ素化合物との固体混合物を加熱処理した後、粉碎して得た複合体粒子粉末を正極活物質として用いた比較電池X2、Y2、及び、マンガン酸化物とホウ素化合物

とを混合し、水を添加した後、焼成して得た複合体粒子粉末を正極活物質として用いた比較電池X3、Y3に比べて、保存特性に優れていることが分かる。また、本発明電池Bの自己放電率が特に低いことから、マンガン酸化物としては、リチウム・マンガン複合酸化物が好ましいことが分かる。

【0030】(ホウ素含有量と保存特性の関係) マンガン換算で100モル部のリチウム・マンガン複合酸化物(Mn:Liの原子比7:3)を、0.05モル部、0.1モル部、1モル部、10モル部、20モル部又は30モル部のメタホウ酸リチウム水溶液に30分間浸漬した後、375°Cで30時間加熱処理し、粉碎して、

ホウ素含有量の異なる6種の複合体粒子粉末を作製した。作製した複合体粒子粉末のPの値は、順に100、100、95、91、90、90であった。次いで、正極の作製においてこれらの複合体粒子粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして、扁平型のリチウム二次電池を組み立て、各電池の自己放電率を*

*求めた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池B及び比較電池Y1の自己放電率も参考までに表1より転記してある。

【0031】

【表2】

	ホウ素含有量(%) (B/Mn) × 100	P (%)	自己放電率 (%)
比較電池Y1	0	—	21
比較電池Y4	0.05	100	20
本発明電池C	0.1	100	5
本発明電池D	1	95	5
本発明電池B	5	91	2
本発明電池E	10	91	4
本発明電池F	20	90	5
比較電池Y5	30	90	25

【0032】表2に示すように、ホウ素含有量がマンガン100モル部に対して0.1モル部未満又は20モル部を越える複合体粒子粉末を用いた比較電池Y4、Y5は、自己放電率が20%以上と大きいものに対して、ホウ素含有量がマンガン100モル部に対して0.1～20モル部の範囲内にある複合体粒子粉末を用いた本発明電池C、D、B、E、Fは、自己放電率が5%以下と小さい。とりわけ、比較電池Y5の自己放電率が大きいのは、マンガンの大部分がホウ素化合物により被覆されているため電解液とマンガン酸化物との反応は抑制されるものの、過剰のホウ素化合物が不純物として作用するため、自己放電率が全体として大きくなったものと考えられる。この結果から、有効に保存特性を改善するためには、Pの値が90以上で、且つホウ素含有量がマンガン100モル部に対して0.1～20モル部の範囲内にある複合体粒子粉末を用いる必要があることが分かる。なお、ホウ素化合物と二酸化マンガンの複合体粒子粉末※

※についても、Pの値が90以上で、且つホウ素含有量がマンガン100モル部に対して0.1～20モル部の範囲内にあるものを用いなければ有効に保存特性を改善することができないことを確認した。

【0033】〈ホウ素化合物の種類と保存特性の関係〉正極活物質の作製において5モル部のメタホウ酸リチウムに代えてホウ素換算で5モル部の、三酸化二ホウ素、メタホウ酸、オルトホウ酸、四ホウ酸リチウム、オルトホウ酸リチウム、四ホウ酸カルシウム、四ホウ酸コバルト又は四ホウ酸バリウムを用いたこと以外は実施例2と同様にして、扁平型のリチウム二次電池を組み立て、各電池の自己放電率を求めた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池B及び比較電池Y1の自己放電率も参考までに表1より転記してある。

【0034】

【表3】

	ホウ素化合物の種類	P (%)	自己放電率 (%)
比較電池Y1	含有せず	—	21
本発明電池G	B ₂ O ₃	90	8
本発明電池H	HBO ₂	93	4
本発明電池I	H ₂ BO ₃	92	5
本発明電池B	LiBO ₂	91	2
本発明電池J	Li ₂ B ₄ O ₇	90	5
本発明電池K	Li ₂ BO ₃	91	6
本発明電池L	CaB ₄ O ₇	92	8
本発明電池M	CoB ₄ O ₇	93	8
本発明電池N	BaB ₄ O ₇	92	9

【0035】表3より、本発明に於けるホウ素化合物としては種々のものを使用することができること、及び、特に優れた保存特性を得る上で、メタホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸リチウム及び四ホウ酸リチウムが特に好ましいことが分かる。

*

*【0036】

【発明の効果】マンガン酸化物と非水電解液との反応による自己放電が起こりにくいため、本発明電池は保存特性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内